

## © WPI / DERWENT

- AN - 1995-152084 [20]
- TI - Nuclear fuel storage can loaded into reactor core - consisting of nuclear fuel pellets in zirconium gp. alloy and welding plugs at ends of can
- AB - J07077589 A nuclear fuel storage can consists of nuclear fuel pellets stored in a zirconium gp. alloy, plus welded to both ends of the can and a compressed gas in the can. The filled gas has at least one of nitrogen, nitrogen suboxide or carbon oxide contained in it. Also claimed is the zirconium gp. alloy can having its internal circumferential surface lined with zirconium. A gas comprising 10 vol.% of nitrogen suboxide mixed with 90 vol.% of helium is filled under a pressure of 2 kilogram-force per square centimetre into a fuel pellet-stored zircalloy can through a small hole in a plug welded to the upper end of the can.
- USE/ADVANTAGE - In a light water reactor having its core charged with fuel storage cans. Resistance to stress corrosion cracking is improved to prevent embrittling the fuel storage can.(Dwg.0/4)
- W - NUCLEAR FUEL STORAGE CAN LOAD REACTOR CORE CONSIST  
NUCLEAR FUEL PELLET ZIRCONIUM GROUP ALLOY WELD PLUG END  
CAN
- PN - JP7077589 A 19950320 DW199520 G21C3/17 005pp
- IC - G21C3/17 ;G21C3/20
- MC - K05-B04B  
- X14-B04X
- DC - K05 X14
- PA - (NIKD ) NIPPON KAKUNENRYO KAIHATSU KK
- AP - JP19930223059 19930908
- PR - JP19930223059 19930908

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-77589

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

|                          |         |               |         |        |
|--------------------------|---------|---------------|---------|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号        | F I     | 技術表示箇所 |
| G 2 1 C 3/17             | G D L   |               |         |        |
| 3/20                     | G D L C |               |         |        |
|                          |         | G 2 1 C 3/ 16 | G D L H |        |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-223059

(22)出願日 平成5年(1993)9月8日

(71)出願人 000230733

日本核燃料開発株式会社

東京都港区新橋1丁目18番2号

(72)発明者 中司 雅文

茨城県東茨城郡大洗町成田町2163番地 日

本核燃料株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 核燃料要素

(57)【要約】

【目的】 ジルコニウム基合金からなる燃料被覆管又はジルコニウムライナ型燃料被覆管の耐応力腐食割れ性能の向上した、信頼性の高い核燃料要素を提供する。

【構成】 核燃料要素内に封入される充填ガスとして、亜酸化窒素( $N_2O$ )を添加したヘリウムガスを用い、混合比は体積比で亜酸化窒素10%、ヘリウム90%とし、また、充填ガスの圧力(ゲージ圧)を、 $2\text{ kgf/cm}^2$ としてある。

図 1

| 組 成                 | 体 積 比 ( % ) | 圧 力 ( ゲー ジ 圧 )      |
|---------------------|-------------|---------------------|
| ヘ リ ウ ム<br>( H e )  | 9 0         | $2\text{ kgf/cm}^2$ |
| 亜酸化窒素<br>( $N_2O$ ) | 1 0         |                     |

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム基合金からなる燃料被覆管の内部に核燃料ペレットを収納し、管両端に端栓を溶接することにより、前記燃料被覆管の内部に充填ガスを封入してなる核燃料要素において、前記充填ガス中に窒素、窒素酸化物及び炭素酸化物のうちの少なくとも一種類を添加してあることを特徴とする核燃料要素。

【請求項2】 前記窒素酸化物が亜酸化窒素である請求項1記載の核燃料要素。

【請求項3】 前記燃料被覆管がジルコニウム基合金からなる被覆管母材の内周面にジルコニウムライナを張設したジルコニウムライナ被覆管である請求項1記載の核燃料要素。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽水冷却型原子炉の核燃料要素に関するものである。

【0002】

【従来の技術】核燃料要素は、ジルコニウム合金からなる燃料被覆管の内部に複数個の核燃料ペレットを積層して収容し、上端部にガス溜用プレナム部と核燃料ペレットを安定に支持するためのプレナムスプリングとを有し、上端開口部を上部端栓、下端開口部を下部端栓でそれぞれ密封溶接した構造となっている。また、核燃料ペレットに生じた発熱を効率良く燃料被覆管に伝えるため、核燃料要素内には室温で数気圧のヘリウム(He)ガスが充填されている。

【0003】このような構成において、核燃料ペレットから放出される放射性核分裂生成物が燃料被覆管外の冷却材の中に混入するのを防止するため、燃料被覆管には、放射性核分裂生成物の燃料被覆管外への漏洩を防止する機能が求められている。

【0004】しかし、現在までの運転経験によれば、燃料燃焼度が高くなった段階で出力が急激に上昇した場合、燃料被覆管と腐食性核分裂生成物との間に化学反応が起こり、また核燃料ペレットが熱膨張することによって燃料被覆管に熱応力が加わり、この両者の重畳作用により、燃料被覆管に応力腐食割れの生じる恐れのあることが判明した。

【0005】このように燃料被覆管に応力腐食割れの発生するのを防止するため、燃料被覆管の内周面に、例えば厚さ80～100 $\mu$ mのジルコニウムライナ層を障壁として張設した、いわゆるジルコニウムライナ管が特開昭55-164396号公報に開示されている。

【0006】すなわち、このようなジルコニウムライナ層を設けることによって、燃料被覆管と腐食性核分裂生成物との接触を防止するとともに、燃料被覆管への局所応力の発生を緩和させ、燃料被覆管への応力腐食割れの発生を防止する効果が期待されている。

【0007】

2

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来型のジルコニウム基合金からなる燃料被覆管又はジルコニウムライナ型燃料被覆管の内表面では、活性なジルコニウム基合金又は純ジルコニウム層が露出しているため、この露出部が燃料から放出される腐食性ガスと反応して、応力腐食割れ防止機能が一時的に低下する可能性が考えられる。

【0008】燃料被覆管内の空間部に存在する酸素濃度(以下、酸素ポテンシャルと略称)に着目した場合、核燃料要素の使用中に酸素ポテンシャルが過渡的に低下する一時期があり、この時期が応力腐食割れ防止機能の低下時期とほぼ一致する。

【0009】すなわち、この期間中では、燃料被覆管の内表面に生じた微小亀裂先端に、酸素等の元素が吸着・吸収されにくく、活性な元素が吸着・吸収されることが多くなるので、燃料被覆管が脆化しやすいことが判明した。

【0010】本発明の目的は、上述の従来技術の課題を解決して、耐応力腐食割れ機能の向上した、信頼性の高い核燃料要素を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次のようにして達成することができる。

【0012】(1)ジルコニウム基合金からなる燃料被覆管の内部に核燃料ペレットを収納し、管両端に端栓を溶接することにより、燃料被覆管の内部に充填ガスを封入してなる核燃料要素において、充填ガス中に窒素、窒素酸化物及び炭素酸化物のうちの少なくとも一種類を添加してあること。

【0013】(2)(1)において、窒素酸化物が亜酸化窒素であること。

【0014】(3)(1)において、燃料被覆管がジルコニウム基合金からなる被覆管母材の内周面にジルコニウムライナを張設したジルコニウムライナ被覆管であること。

【0015】

【作用】本発明は、従来型のUO<sub>2</sub>ペレット内蔵のジルコニウムライナ型燃料被覆管の20Giga・Watt・day/ton(GWd/t)前後の燃焼度における核分裂生成物放出率、及び燃料被覆管内の酸素ポテンシャルを詳細に検討中に見出された事項に基づいてなされたものである。

【0016】上記の検討内容を図4を用いて説明する。原子炉内で使用中、すなわち燃焼中のジルコニウムライナ型燃料被覆管内において、図4の(a)は、核分裂生成物放出率の燃焼度に対する依存性を示す図であり、図4の(b)は、酸素ポテンシャルの燃焼度に対する依存性を示す図である。

【0017】まず、核分裂生成物放出率の燃焼度に対する依存性を、図4の(a)を用いて説明する。上記のジル

3

コニウムライナ型燃料被覆管における $UO_2$ 燃料ペレットが、核分裂によって燃焼した場合には、例えばCs、Cd及びIなど数種の核分裂生成物が生じる。

【0018】しかし、これらの核分裂生成物の大部分は、燃焼初期(0~15GWd/t)では、 $UO_2$ の結晶粒内に一定時間蓄えられていて、外部へ放出されないため、その間の核分裂生成物放出率は、ほぼ0%である。

【0019】その後、燃焼度が進むにつれて拡散等によって、漸次、燃料被覆管の内表面に核分裂生成物が到達するようになる。核分裂生成物放出率の変動を示す線図41は、潜伏期(0~15GWd/t)から漸増期(15~30GWd/t)までの核分裂生成物放出率の観測値の推移を表している。

【0020】すなわち、約15~30GWd/tの燃焼度の領域では、核分裂生成物放出率の変動を示す線図41から明らかなように、燃料被覆管に核分裂生成物が供給される状態にある。

【0021】次に、 $UO_2$ ペレットを装荷し、所定量のヘリウムガスを密封した燃料被覆管内における酸素ポテンシャルの燃焼度に対する依存性について観測した結果を、図4の(b)を用いて説明する。

【0022】すなわち、酸素ポテンシャルの変動を示す線図42から明らかなように、燃焼開始期(0~5GWd/t)では、不純物として混入した酸素ガスのために酸素ポテンシャルは若干高いが、ジルコニウム中の酸素の拡散係数は、約 $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ と大きいので、燃料被覆管の内表面に露出している活性の純ジルコニウムに向かって急速に拡散し、5GWd/tの燃焼度で酸素ポテンシャルは極小値を示す。

【0023】しかし、燃焼度はUの核分裂と共に高くなり、酸化物燃料 $UO_2$ から余剰の酸素が放出され、酸素は燃料被覆管の内表面のジルコニウム中に侵入するので、ジルコニウム表面の酸素ポテンシャルは次第に上昇する。ジルコニウム中の酸素濃度が約30at%に達すると、二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )が形成される。

【0024】燃料被覆管の内表面への酸素の流入速度は、二酸化ジルコニウム中の酸素の拡散係数が、ジルコニウム中のそれと比較して数桁小さいので、飽和値に達する。燃料被覆管の内表面に一樣に二酸化ジルコニウムの皮膜が形成されると、余剰酸素は種々の他の核分裂生成物と反応して、わずかに酸素は上昇するようになる。

【0025】すなわち、約15~30GWd/tの燃焼度の領域では、酸素ポテンシャルの変動を示す線図42から明らかなように、燃料被覆管内の酸素ポテンシャルは低い状態にある。

【0026】本発明者は、燃料被覆管の内表面に生じる微小亀裂の進展現象を詳細に検討した結果、次の新規の知見を得ることができた。

【0027】すなわち、約15~30GWd/tの燃焼

4

度の範囲において、燃料被覆管の内表面に生じた微小亀裂の先端には各種のガスが吸着・吸収されること、及び各種ガスの吸着量が増加するほど、ジルコニウム基合金又はジルコニウム材からなる燃料被覆管の材料を脆化させる元素による亀裂先端の腐食が鈍化されることにより、亀裂進展が阻止される傾向にあることを見出した。

【0028】また、亀裂先端に吸着しやすい物質として、酸素、窒素及び窒素酸化物( $NO_x$ )、又は炭素酸化物( $CO_x$ )が好都合であることが明らかになった。

【0029】以上の検討結果から、本発明者は、窒素又はガス状窒素酸化物をヘリウムと混合させて核燃料要素へ充填し、封入することによって、核燃料要素の耐応力腐食割れ性能が向上することを見出した。

【0030】すなわち、本発明では、ジルコニウム基合金からなる燃料被覆管、又は内表面にジルコニウムを内張りしたジルコニウム基合金からなる燃料被覆管の内部に、複数個の燃料ペレットを収納してなる核燃料要素において、窒素酸化物とヘリウムとの混合ガス、又は炭素酸化物とヘリウムとの混合ガスを充填ガスとして封入してある。

【0031】したがって、20GWd/t前後の燃焼度における燃料被覆管内の空間部の酸素ポテンシャルを上昇させるとともに、微小亀裂の先端に吸着・吸収されやすいガス状元素を添加することができ、核燃料要素の耐応力腐食割れ性能を向上させることができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明に係る一実施例を、図1及び図2を用いて説明する。

【0033】図1は本実施例の核燃料要素内に封入される充填ガスの組成、混合比及び圧力を示す図、図2は核燃料要素を製造する場合の工程図である。

【0034】図2に示す核燃料要素の製造工程について説明する。すなわち、燃料被覆管に下部端栓を溶接した後、下端を閉じた燃料被覆管の上端から燃料被覆管内に燃料ペレットを装填する。更に、燃料被覆管内にプレナムスプリング及びゲッタを挿入する。その後、上端を開放した核燃料要素を不活性ガス雰囲気中で高温に加熱して乾燥する。そして、上部端栓を不活性雰囲気中で溶接する。

【0035】この場合、上部端栓には充填ガス導入用の小穴を設けてあり、この小穴を通じて本実施例の充填ガスを核燃料要素内に充填した後に、レーザー照射により小穴を密封する。なお、充填ガスは予め高压容器内に充填して用意しておく。

【0036】上述のようにして核燃料要素を製造するので、窒素濃度が増加して、溶接部の耐水腐食性が劣化することがあっても、小穴は微小径であるために充填ガスが外部に漏洩するようなことはない。最後に、核燃料要素の品質を保証するために組み立てを終えた核燃料要素を検査する。

50

【0037】充填ガスとして、従来では熱伝導性に優れた高純度ヘリウムガスを採用していた。それに対して、本実施例では、充填ガスとして、図1に示すように、亜酸化窒素( $N_2O$ )を添加したヘリウムガスを用い、混合比は体積比でヘリウム90%、亜酸化窒素10%とした。また、充填ガスの圧力(ゲージ圧)は、 $2\text{ kgf/cm}^2$ とした。

【0038】添加ガスとしては、上記の亜酸化窒素( $N_2O$ )のほかに、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_2$ 、 $N_2O_5$ などの窒素酸化物、又は $CO$ 、 $CO_2$ などの炭素酸化物でも核燃料要素の脆化を防止することができる。また、添加ガスの混合比を、本実施例のように、体積比で10%に特に限定する必要はない。

【0039】本実施例における充填ガスによる燃料被覆管の脆化防止効果を確認するため、炉内の模擬試験を実施した。この試験結果を図3を用いて説明する。図3は、核燃料要素における、本実施例の充填ガスを用いたときの亀裂発生時の応力と従来型の充填ガスを用いたときの亀裂発生時の応力とを比較して示した図である。

【0040】まず、燃料被覆管内に、 $1\text{ mg/cm}^3$ のヨウ素と充填ガスとしてのヘリウムとを流入し、ヘリウムガス中で密封溶接した同形状の複数個の試験片を準備し、 $350^\circ\text{C}$ で1000時間加熱した。

【0041】次に、同質の燃料被覆管内に $1\text{ mg/cm}^3$ のヨウ素と本実施例の充填ガス(ヘリウム90%、亜酸化窒素10%)とを流入し、ヘリウムガス中で密封溶接した同形状の複数個の試験片を準備し、 $350^\circ\text{C}$ で1000時間加熱した。

【0042】そして、上記の2種類の試験片について、周方向の圧縮試験を実施した。すなわち、上記試験片を圧縮試験機に長軸を水平方向に設置し、 $350^\circ\text{C}$ の雰囲気中で圧縮荷重を加えて、試験片に亀裂の発生するときの荷重を読み取り、その荷重から亀裂発生時の応力を計算により求めた。なお、各試験とも複数個の試験片を用

いた。

【0043】図3において、従来型核燃料要素の亀裂発生時の応力31は、ヘリウムを充填ガスとした従来例における、亀裂発生時の試験片内表面の最大応力の平均値であり、この値を標準値1.0とした。

【0044】一方、一実施例の充填ガスを用いたときの亀裂発生時の応力32は、本発明の一実施例の充填ガスを試験片内に封入したときの、亀裂発生時の試験片内表面の最大応力の平均値であり、従来型核燃料要素の亀裂発生時の応力31に対する比率で表したものである。なお、図3に示す縦線は、この場合の試験値の散布範囲を示している。

【0045】図3から明らかなように、本発明の一実施例の場合は、亀裂発生応力値が約1.3となり、亀裂発生応力が従来例に比べて格段と大きくなることが実証された。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、原子炉の運転中における核燃料要素内の雰囲気を改良することにより、耐応力腐食割れ性の向上した、長寿命で信頼性の高い核燃料要素を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の充填ガスの組成を示す図である。

【図2】核燃料要素の製造工程を示す流れ図である。

【図3】本発明の一実施例と従来例との亀裂発生応力についての比較図である。

【図4】核分裂生成物放出率・酸素ポテンシャルと燃焼度との相関図である。

【符号の説明】

31…従来型核燃料要素の亀裂発生時の応力、32…一実施例の充填ガスを用いた時の亀裂発生時の応力(31に対する比率)、41…核分裂生成物放出率の変動を示す線図、42…酸素ポテンシャルの変動を示す線図。

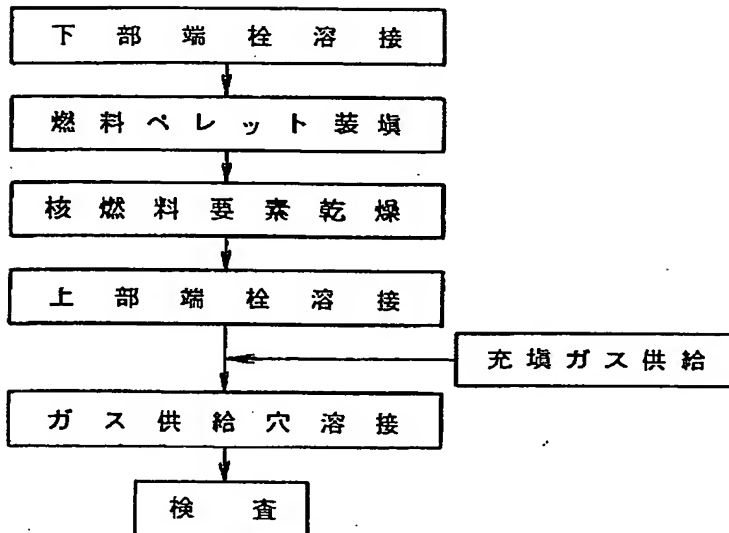
【図1】

図 1

| 組 成                 | 体 積 比 (%) | 圧 力 (ゲージ圧)          |
|---------------------|-----------|---------------------|
| ヘ リ ウ ム<br>(He)     | 90        | $2\text{ kgf/cm}^2$ |
| 亜酸化窒素<br>( $N_2O$ ) | 10        |                     |

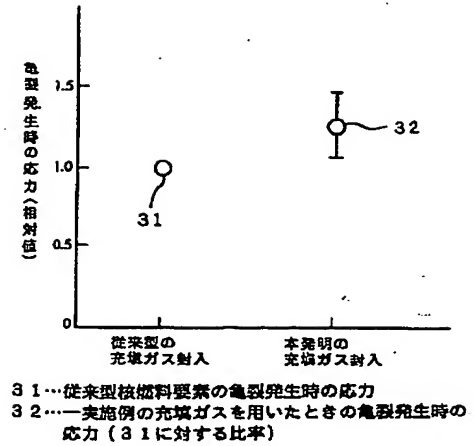
【図2】

図 2



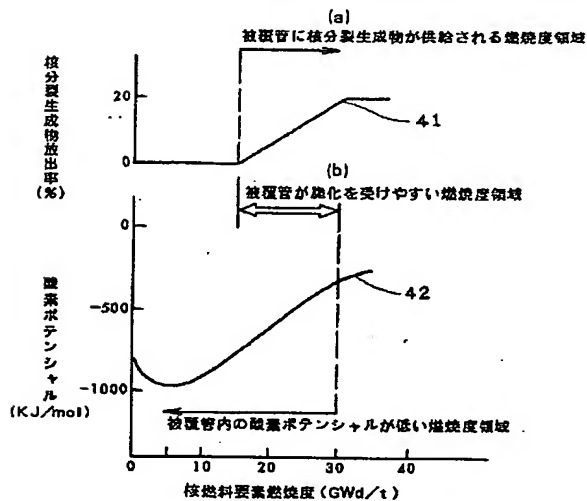
【図3】

図 3



【図4】

図 4



- 41…核分裂生成物放出率の変動を示す線図  
42…酸素ポテンシャルの変動を示す線図